

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **09-087010**(43)Date of publication of application : **31.03.1997**

(51)Int.Cl.

**C04B 35/10****B01J 21/04****B01J 32/00**(21)Application number : **07-271699**(71)Applicant : **JAPAN ENERGY CORP**(22)Date of filing : **26.09.1995**(72)Inventor : **KATO AKIRA****(54) PRODUCTION OF ALUMINA CARRIER****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To largely improve mechanical strength of a calcined carrier for a catalyst, to suppress chipping or powdering and to obtain a pore diameter which is enough to give good catalytic activity by using an alumina powder having a specified aspect ratio of the primary particles and using a specified acid soln. or specified alkali soln. for kneading.

**SOLUTION:** After an alumina powder is kneaded and compacted, the compacted body is calcined to obtain an alumina carrier. In this method, an alumina powder having  $\leq 10$  aspect ratio of the primary particles is used. The alumina powder is kneaded by using an acid soln. having  $\text{pH} < 3$  (e.g. nitric acid and citric acid) or an alkali soln. of  $\text{pH} > 11$  such as ammonia. The alumina powder is obt'd. by hydrolysis of aluminum alkoxide or neutralization of acid aluminum source such as aluminum nitrate and basic aluminum source such as aluminum hydroxide. The compacted body is dried at 80-150°C and then sintered at 400-1000°C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87010

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 4 B	35/10		C 0 4 B	35/10	B
B 0 1 J	21/04		B 0 1 J	21/04	M
	32/00			32/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-271699	(71) 出願人	000231109 株式会社ジャパンエナジー
(22) 出願日	平成7年(1995)9月28日		東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
		(72) 発明者	加藤 晃 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内
		(74) 代理人	弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アルミナ担体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 出発原料として一次粒子のアスペクト比が1以下アルミナ粉体を用いても、高強度を有し、高い触媒活性をもたらすことができ、且つ欠けや粉化の少ないアルミナ触媒担体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 アルミナ粉体として一次粒子のアスペクト比が1以下であるアルミナ粉体を用い、該アルミナ粉体に解膠剤を加した後、pH3以下の酸性溶液またはpH11以上のアルカリ性溶液を加えて浸漬する。浸漬物を成形した後、乾燥し、焼成する。

【効果】 一次粒子のアスペクト比が2以下3以下のアルミナ粉体を用いて製造したアルミナ担体の機械的強度と同等の強度を有するアルミナ担体を製造できる。

(2)

特開平9-87010

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ粉体を濃縮及び成形した後、成形物を乾燥することによってアルミナ担体を製造する方法において、

上記アルミナ粉体として一次粒子のアスペクト比が10以下であるアルミナ粉体を用い、

該アルミナ粉体をpH3以下の酸性溶液及びpH11以上のアルカリ性溶液のうちの一方の溶液を用いて濃縮すること特徴とする上記アルミナ担体の製造方法。

【請求項2】 上記乾燥時に、上記アルミナ粉体に解凝剤を加えた後、pH3以下の酸性溶液及びpH11以上のアルカリ性溶液のうちの一方の溶液を添加しながら濃縮すること特徴とする請求項1記載のアルミナ担体の製造方法。

【請求項3】 上記アルミナ粉体を、pH1以下の酸性溶液及びpH13以上のアルカリ性溶液のうちの一方の溶液を用いて濃縮すること特徴とする請求項1記載のアルミナ担体の製造方法。

【請求項4】 上記アルミナ粉体が、炭ペーパイトであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のアルミナ担体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種の触媒担体として使用されるアルミナ担体を製造する方法に関し、さらに詳細には、アスペクト比が10以下のアルミナ一次粒子を用いて乾燥法により高強度のアルミナ触媒担体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミナ粉体を原料としてアルミナ触媒担体を製造するには、一般に、アルミナ粉体を濃縮する工程、濃縮物を円筒形、ペレット状等の所望の形状及び大きさに成形する工程、成型体を80～150℃の温度で乾燥する工程、及び乾燥された成型体を焼成炉にて400～1000℃の焼成温度で焼成する工程が用いられている。上記乾燥の際には、解凝剤として酸やアルカリを最初に添加した後、水を添加して濃縮されている。

【0003】 例えば、本出願人による特開平3-8445号公報は、濃縮前に、アルミナ水和物と水とからなるスラリーに酸を添加してpHを2.0～3.0とし、次いでアルカリを添加してスラリーのpHを3.5～6.0に調整した後、アルミナヒドロゲルを分離することを特徴とするアルミナ担体の製造方法を開示している。この方法を用いると、アルミナ担体の細孔径が調整され、それによって触媒の活性を向上させることができる。

【0004】 特開平4-235737号公報は、アルミナ担体をアルミニウム塩水溶液に急速し、乾燥、焼成することによって、機械的強度に優れたアルミナ担体を製造する方法を開示している。

【0005】 また、特開昭51-34887号公報の従

2

来技術の欄には、アルミナ担体を製造する際に、アルミナ結合剤としてペーパイトゲルと酸が用いられていたことが記載されているが、焼成されたアルミナ担体の強度は十分ではなかったと報告されている。

【0006】 特開昭50-98488号公報には、アルミナに酸性物質と水を添加して濃縮し、成型及び焼成することによって高強度のアルミナ触媒担体を製造する方法が開示されているが、pHは特定されていない。

【0007】

10 【発明が解決しようとする課題】 とところで、アルミナ触媒担体は、その触媒活性を向上するために細孔径が10nm程度であり且つ細孔径分布の狭いものが要求されている。このような特性の触媒担体を製造するためには、原料アルミナ粉体として、一次粒子のアスペクト比が10以下のアルミナ粉体を用いることが望ましい。しかしながら、触媒担体は、触媒活性を高めるために、大きな比表面積と大きな細孔容積を有することが必要であることから、粉体同士の焼結を充分に進行させることはできない。このため、アルミナ原料粉としてアスペクト比が10以下の原料粉を用いる場合は、かかる粉体同士の焼成時に粉体間のわずかな接触部でしか結合することができず、得られる触媒担体は機械的強度が低く、欠けや粉化が発生するという問題があった。

【0008】 一方、原料粉体としてアスペクト比が10より大きな繊維状の粉体を用いた場合は、乾燥時に繊維状粒子同士が絡み合い、得られる触媒担体の強度は高くなるが、細孔径分布が広いために触媒活性が低下するという問題があった。

30 【0009】 そこで、本発明の目的は、出発原料として一次粒子のアスペクト比が10以下のアルミナ粉体を用いても、高強度を有し、高い触媒活性をもたらすことができ、且つ欠けや粉化の少ないアルミナ触媒担体を製造する方法を提供することにある。

【0010】 また、本発明の目的は、高強度を有し、高い触媒活性をもたらすことができ、且つ欠けや粉化の少ないアルミナ触媒担体を、容易且つ安価に製造することができるアルミナ触媒担体の製造方法を提供することにある。

【0011】

40 【課題を解決するための手段】 本発明者は上記目的を達成するため、濃縮の際に添加する水溶液に着目して鋭意検討を続けたところ、濃縮時に添加する水溶液としてpHを3以下に調整した酸性溶液あるいはpHを11以上に調整したアルカリ性溶液を用いることにより、触媒担体の細孔径を所望の範囲内に維持しつつ、機械的強度を向上し、欠けや粉化が抑制されたアルミナ触媒担体を製造することに成功した。

【0012】 本発明に従えば、アルミナ粉体を濃縮及び成型した後、成型物を乾燥することによってアルミナ担体を製造する方法において、上記アルミナ粉体として一

50

(3)

特開平9-87010

3

次粒子のアスペクト比が1以下であるアルミナ粉体を用い、該アルミナ粉体をpH3以下の酸性溶液またはpH1以上のアルカリ性溶液を用いて溶解することを特徴とする上記アルミナ担体の製造方法が提供される。

【0103】本発明のアルミナ担体の製造方法において、pH3以下の酸性溶液またはpH1以上のアルカリ性溶液は、溶解時の原料アルミナの一部を溶解し、アルミナ粒子同士の間接接触に再析出するかまたは酸またはアルカリとアルミナの反応生成物として析出すると考えられる。これにより、アスペクト比が1以下である短い粒子同士であっても接触面積を増加することができ、この析出または再析出部分は粒子径が微細であるため、焼成時にはその部分の焼結が優先して進行し接触部の強度を向上させると考えられる。

【0104】本文中において、「アスペクト比」とは、粉体の一次粒子の短軸と長軸の長さの比を意味し、例えば、粉体の一次粒子を透過型電子顕微鏡等によって観察し、画像フィールド中に存在する粉体粒子から無差別に10個の粒子について抽出し、その粒子の短軸と長軸の長さの比を測定してそれらの平均から求めることができる。従って、アスペクト比の下限は1である。

【0105】本発明のアルミナ担体の製造方法の出発原料は、一次粒子のアスペクト比が1以下のアルミナ粉体を用いられる。かかるアルミナ粉体を用いることにより得られるアルミナ担体の細孔徑分布を狭くすることができる。一般に、市販のアルミナは一次粒子のアスペクト比が1~100であるが、アルミニウムアルコキシドの加水分解あるいは、酸性アルミニウム源、例えば、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等と、塩基性アルミニウム源、例えば、水酸化アルミニウム、アルミン酸ソーダ等との中和反応により、一次粒子のアスペクト比が10以下のものを得ることができる。または、一次粒子のアスペクト比が10以下の市販のアルミナ粉体入手することもできる。アルミナとしては、擬ペーライト型アルミナが好ましいが、特にこれに限定されず、パイライト、ジブサイト等のアルミナを用いることもできる。

【0106】アルミナ粉体を原料とするアルミナ担体の製造方法において、通常、溶解時には溶解剤として酸あるいはアルカリを加えその後、成型可能な水分量を増やすために水を添加して濃液を行っている。本発明では、水の代わりに上記pHの酸性またはアルカリ性溶液を加えて溶解を行う。すなわち、焼成工程において、上記アルミナ粉体に、溶解初期に溶解剤として酸またはアルカリ性溶液を加えた後、pH3以下の酸性溶液またはpH1以上のアルカリ性溶液を添加しながら濃液するのが好ましい。上記範囲のpH溶液を用いることにより水を好んで濃液した場合に比べて焼成されたアルミナ担体の強度は約25%~約80%向上すると、わかった。酸性溶液を用いる場合には、pH1以下が特に好ましく、

4

アルカリ性溶液を用いる場合には、pH13以上が特に好ましい。アルミナの溶解度は溶液のpH=5のときに最低であり、それより酸性側あるいはアルカリ性側に進むに従って増加することがわかっている。

【0107】かかる酸性溶液及びアルカリ性溶液として、アルミナ原料粉体を溶解する能力のあるものを用いられる。酸性溶液として、例えば、硝酸、硫酸、塩酸等の無機酸や、酢酸、クエン酸、しゅう酸等の有機酸を使用することができる。特に、硝酸及び有機酸は、後の焼成工程において全て蒸発し残留物を残さないために行ましい。また、pH11以上のアルカリ性溶液として、アンモニア、活性ソーダ、活性カリ、アルミン酸ソーダ等を使用することができる。このうち、アンモニアは、後の焼成工程において蒸発するために特に好ましい。

【0108】上記濃液されたアルミナ粉体は、一般に、成型器により適当な大きさ及び形状に成型される。次いで、成型体は乾燥炉にて、例えば、80~150℃の温度で数十分から一昼夜乾燥された後、焼成炉で、例えば、400~1000℃の温度で焼成される。

【0109】

【実施例】以下、本発明のアルミナ担体の製造方法を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【実施例1】アルミナ原料粉として、平均アスペクト比10以下の一次粒子から形成される擬ペーライト2Kgを用いた。アルミナ原料粉の溶解初期に、溶解剤として、2.5%の硝酸を1リットル加え、その後、濃液しながら、pHを3.0に調整した硝酸水溶液を随時添加し、最終的なドウの水分量が45~60%になるように調整した。濃液後のドウを、双筒式の押し出し機で直径1mmの円柱状に成型し、成型体を乾燥炉中で130℃で20時間乾燥した。次いで、乾燥後のペレットを焼成炉で600℃にて1時間焼成してアルミナ触媒担体を得た。

【0120】このアルミナ触媒担体の平均曲げ強度及び側面破壊強度を、それぞれ、万能引張圧縮試験機及び嵩山式圧縮強度測定機により測定したところ、平均曲げ強度は14.0MPaであり、側面破壊強度は2.2Kgであった。また、窒素吸着式の細孔徑の測定により中央細孔徑を測定したところ94Å（オングストローム）であった。また、担体の粉化率を2mの高さからステンレス板上にアルミナ触媒担体を7回落下させて直径0.7mm以下の粉化率を測定したところ、7%であった。

【0121】実施例2~5

【実施例1】において、濃液しながら、表1に示した種々の酸に調整したpHの硝酸水溶液（粘度調整液）を随時添加した以外は、実施例1と同様にして濃液し、成型し、焼成して触媒担体を製造した。得られたアルミナ担体について、実施例1と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度、中央細孔徑及び粉化率を測定した。得られた結果

50

(4)

特開平9-87010

5

6

をそれぞれ表1に示す。

\*【表1】

【0022】

本

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	参考例1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉アスペクト比	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下	20~30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉中央細孔径	40A	40A	40A	40A	40A	40A	40A
溶解剤 HNO <sub>3</sub>	3, 25%	3, 25%	3, 25%	3, 25%	3, 25%	3, 25%	3, 25%
乾燥剤 HNO <sub>3</sub>	pH 8.0	pH 2.0	pH 1.1	pH 0.9	pH 0.66	水 (pH 7)	水
平均曲げ強度 MPa	14.0	15.7	18.8	19.1	20.4	12.0	18.0
側面破壊強度 kg	2.2	2.4	2.6	3.2	3.3	2.0	3.2
中央細孔径 A	94	93	90	87	84	90	97
粉化率 %	0.7	0.5	0.4	0.4	0.8	0.8	0.4

## 【0023】比較例1

実施例1において、浸漬初期に実施例1と同じ溶解剤を加えて溶解した後、浸漬しながら、水 (pH=7) を随時添加した以外は、実施例1と同様にして浸漬し、成型し、焼成して触媒担体を作製した。得られた担体について、実施例1と同様の方法で平均曲げ強度、側面破壊強度、中央細孔径及び粉化率を測定した。触媒担体の平均曲げ強度は12.0MPa、側面破壊強度は2.0Kgであり、中央細孔径は90Aであった。直径0.7mm以下の粉化率は0.8%であった。

## 【0024】参考例1

参考例として、平均アスペクト比20~30の一次粒子から形成される炭素ペースト2Kgを原料粉として用いた以外は、比較例1と同様の方法で混練し、成型し、焼成して触媒担体を得た。得られた担体について、実施例1と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度、中央細孔径及び粉化率を測定した。触媒担体の平均曲げ強度は18.0MPa、側面破壊強度は3.2Kg、中央細孔径は97Aであり、直径0.7mm以下の粉化率は0.4%であった。

【0025】表1の結果より、実施例1~5で得られた触媒担体は比較例で得られた触媒担体より優れた平均曲げ強度、側面破壊強度及び粉化率を有することがわかる。特に、平均曲げ強度及び側面破壊強度で最大約60%向上しており、欠けや粉化で最大約50%の低減が達成されている。また、同表により参考例1で得られたアルミナ担体と実施例1~5で得られたアルミナ担体とを比較してみると、本発明の方法を用いることによって、平均アスペクト比10以下の一次粒子から構成されるア

ルミナ原料粉を用いても、平均アスペクト比20~30の一次粒子から構成される原料粉により製造されるアルミナ担体と同等の強度を有し、しかも良好な触媒活性をもたらすことができる細孔径を維持していることがわかる。

## 20 【0026】実施例6

アルミナ原料粉として、平均アスペクト比10以下の一次粒子から形成される炭素ペースト2Kgを用意した。アルミナ原料粉の浸漬初期に、溶解剤として3.0%の水酸化アンモニウム溶液を1リットル加え、その後、浸漬しながら、pHを11.0に調整した水酸化アンモニウム溶液を随時添加した。混練後のドウを、双筒式の押し出し機で直径1mmの円柱状に押し出して成型し、成型体を130℃で20時間乾燥した。次いで、乾燥後のペレットを600℃で1時間焼成してアルミナ触媒担体を得た。得られた触媒担体について、実施例1と同様の方法で、平均曲げ強度、側面破壊強度、中央細孔径及び粉化率を測定した。触媒担体の平均曲げ強度は11.5MPa、側面破壊強度は2.1Kg、中央細孔径152A、直径0.7mm以下の粉化率は0.7%であった。

## 【0027】実施例7

実施例6において、浸漬しながら、pHを1.3に調整した水酸化アンモニウム溶液を添加した以外は、実施例6と同様にして混練し、成型し、焼成して触媒担体を作製した。得られた担体について、実施例1と同様の方法により平均曲げ強度、側面破壊強度、中央細孔径及び粉化率を測定した。得られた結果を表2に示す。

## 【0028】

## 【表2】

40

(5)

特開平9-87010

7

8

	実施例6	実施例7	比較例2	参考例2
A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉アスペクト比	10以下	10以下	10以下	20~30
A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉中央細孔径	40Å	40Å	40Å	40Å
解膠剤 NH <sub>4</sub> OH	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
位置調整剤 NH <sub>4</sub> OH	pH11	pH13	水	水
平均曲げ強度 MPa	11.6	15.1	9.2	15.0
側面破壊強度 kg	2.1	2.6	1.7	2.5
中央細孔径 Å	152	150	155	145
粉化率 %	0.7	0.5	1.0	1.5

## 【0029】比較例2

実施例6と同様に解膠剤として3.0%の水酸化アンモニウム溶液を1リットル加え、その後、攪拌しながら、水を随時添加した以外は、実施例6と同様にして混練し、成型し、焼成して触媒担体を製造した。得られた担体について、実施例1と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度、中央細孔径及び粉化率を測定した。得られた結果を表2に示す。

## 【0030】参考例2

参考例として、平均アスペクト比20~30の一次粒子から形成される微バースト2Kgを原料粉として用いた以外は、比較例2と同様の方法で混練し、成型し、焼成して触媒担体を得た。得られた担体について、実施例1と同様にして平均曲げ強度、側面破壊強度、中央細孔径及び粉化率を測定した。触媒担体の平均曲げ強度は15.0MPa、側面破壊強度は2.5Kg、直径0.7mm以下の粉化率は1.5%であった。中央細孔径は145Åであった。

【0031】表2の結果より、実施例6及び7で得られた触媒担体は比較例2で得られた触媒担体より平均曲げ強度、側面破壊強度及び粉化率のいずれにおいても優れていることがわかる。また、同表により参考例2で得られたアルミナ担体と実施例6及び7で得られたアルミナ担体とを比較してみると、本発明のアルミナ担体の製造

方法を用いることによって、平均アスペクト比10以下の一次粒子から構成されるアルミナ原料粉を用いても、平均アスペクト比20~30の一次粒子から構成される原料粉により製造されるアルミナ担体と同等の強度を有し、しかも良好な触媒活性をもたらすのに十分な細孔径を維持していることがわかる。

【0032】上記実施例1~7で得られたアルミナ触媒担体について細孔径分布曲線を描いたところ、比較例1及び比較例2と同等であった。

## 【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルミナ担体の製造方法により攪拌時に添加する水溶液としてpH3以下またはpH11以上に調整した溶液を用いることにより、焼成された触媒担体の機械的強度が大幅に向上し、欠けや粉化を十分抑制することができる。また、本発明のアルミナ担体の製造方法により得られるアルミナ担体は良好な触媒活性をもたらすのに十分な細孔径を有している。また、本発明の方法によれば、平均アスペクト比10以下の一次粒子から構成されるアルミナ原料粉を用いても、平均アスペクト比20~30の一次粒子から構成される原料粉により焼成されるアルミナ担体と同等の強度を有するアルミナ担体を製造することができる。